

02332828 04202848

COPYRIGHT: 1992, JPO &amp; Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

04202848

Access PDF of Official Patent \*Check for Patent Family Report PDF availability \*

\* Note: A transactional charge will be incurred for downloading an Official Patent or Patent Family Report. Your acceptance of this charge occurs in a later step in your session. The transactional charge for downloading is outside of customer subscriptions; it is not included in any flat rate packages.

Order Patent File History / Wrapper from REEDFAX®

July 23, 1992

SILICA-FIXED FIBER MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

**INVENTOR:** YAMAZAKI SHINSUKE**APPL-NO:** 02332828**FILED-DATE:** November 29, 1990**ASSIGNEE-AT-ISSUE:** AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL**PUB-TYPE:** July 23, 1992 - Un-examined patent application (A)**PUB-COUNTRY:** Japan (JP)**IPC-MAIN-CL:** D 06M011#79**IPC-ADDL-INFO:** D 06M023#8

**CORE TERMS:** impregnated, raw material, polycondensing, orthosilicate, hydrolyzing, transparent, emulsifying, reactive, aqueous, silica, drying, fiber, ethyl, sol

**ENGLISH-ABST:**

**PURPOSE:** To obtain the title material capable of removing rust, stain, etc., without damaging a substrate by impregnating a transparent aqueous silica sol obtained by hydrolyzing and polycondensing ethyl orthosilicate in the presence of a reactive emulsifying agent into a fiber raw material and drying the impregnated material.

**CONSTITUTION:** A transparent aqueous silica sol obtained by hydrolyzing and polycondensing ethyl orthosilicate in the presence of a reactive emulsifying agent is impregnated into a sheet-like fiber raw material, etc., and drying the impregnated material.

Source: [Legal > Area of Law - By Topic > Patent Law > Patents > Non-U.S. Patents > Patent Abstracts of Japan](#) Terms: **4202848** ([Edit Search](#) | [Suggest Terms for My Search](#))

View: Full

Date/Time: Wednesday, December 20, 2006 - 1:25 PM EST



[About LexisNexis](#) | [Terms & Conditions](#)

Copyright © 2006 LexisNexis, a division of Reed Elsevier Inc. All rights reserved.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-202848

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月23日

D 06 M 11/79  
// D 06 M 23/089048-3B D 06 M 11/12  
9048-3B 21/00

Z

審査請求 有 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 シリカ固定繊維材料及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-332828

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 山 崎 信 助 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑳ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

明 細 書

## 1. 発明の名称

シリカ固定繊維材料及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 繊維素材に超微粒状シリカを固定してなることを特徴とする繊維材料。

(2) 反応性乳化剤存在下でオルトけい酸エチルを加水分解、重縮合して得られる透明性の水性シリカゾルを繊維素材に含浸後、乾燥することを経る繊維材料の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は反応性乳化剤存在下でオルトけい酸エチルを加水分解、重縮合して得られた超微粒子シリカ(二酸化けい素)を繊維素材上に固定してなる材料とその製造方法に関する。

(従来の技術と発明が解決しようとする課題)

一般にスチール戸棚、電器製品、冷蔵庫、流し



などの焼付け塗膜を始め、浴槽、洗面台などのプラスチック製品、ハウロウ製品などに付着した污垢、油の酸化物などガム状あるいは樹脂状の頑固な汚れは雑巾、ペーパーなどで拭いただけでは落ちないし、また洗剤では除去できないので、磨き粉などのクリーナーでこすり落す必要があるが、表面に傷がつく恐れがある。また、ニッケルめっきの水道の蛇口、ステンレススチール製品、真ちゅう、銀、銅などの金属表面の錆や水垢の除去もペースト状や液状の金属磨きなどの専用のクリーナー類を布などに付けて擦り取る煩わしさがあり、ペーストなど油状の物質が手に付いたり溶剤の悪臭や、研磨材の除去操作が面倒であり簡便性に欠ける。

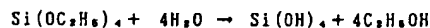
また、従来このような汚れ落としやサビ除去に使われているペーストや液状のクリーナー製品はコロイドミルなどの機械的な粉碎によって研磨材を微粒子化しているためめっき製品や塗膜等に対しては使用上注意が必要であった。

(課題を解決するための手段)

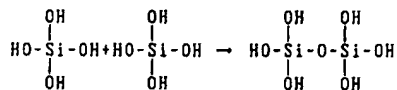
発明者は、ガラスやセラミック薄膜の生成においてオルトけい酸エチルなどの金属アルコキシドをエタノールなどを共通媒体として、60～80℃で加水分解、重縮合させて水酸化物あるいは酸化物の微粒子からなるゾルを作りゲル化点の時点で薄膜を形成し、その後数百度に加熱することによってガラスやセラミックスの薄膜を形成させるゾルーゲル法の利用技術について研究を行っているがその改良について研究している途上において、本来、水とは全く混合しない油状の物質であるオルトけい酸エチル（テトラエトキシシラン）を重合性のある官能基を有する反応性乳化剤を用いて乳化すると、室温で共通媒体であるエタノールなどのアルコール類を加えなくても加水分解が促進されて、系は完全均一で透明性の水性ゾルに変わることを見出した。そしてこの水性ゾルを繊維素材に含浸後、乾燥することにより、比較的剛性を持った材質感の錆や頑固な油污れなどの汚れ落しに好適なシート材が得られることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

シリカを作成するが、反応は次式のように加水分解と2分子縮合、さらに2次元、3次元的に重縮合が併行して起こる複雑な反応で最終的には3次元のシロキサン結合が増大して球状となり表面に残るシラノールSiOHを無視すると、ネットの反応は次式で与えられ、超微粒子のシリカ粒子(SiO<sub>2</sub>)を多数生成する。

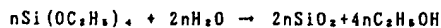
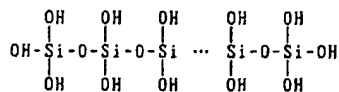
(加水分解)



(2分子縮合)



(重縮合により生成する高分子)



水の添加量は化学量論以上に添加されることが

た。

すなわち本発明は、

(1) 繊維素材に超微粒状シリカを固定してなることを特徴とする錆や汚れ落しに好適な繊維材料、及び

(2) 反応性乳化剤存在下でオルトけい酸エチルを加水分解、重縮合して得られる透明性の水性シリカゾルを繊維素材に含浸後、乾燥することの特徴とする繊維材料の製造方法、

を提供するものである。

本発明において繊維に強固に固定される超微粒子シリカの生成法としてはよく知られているゾルーゲル法を利用するが、従来、ゾルーゲル法ではオルトけい酸エチルが全く水と混合しないために共通媒体として多量のエタノールを添加して60～80℃の加温下で長時間かけて加水分解・重縮合を行っていたが、アルコール類を用いることは経済的でなく、またアルコール還流下では加水分解反応が抑制される欠点があった。ゾルーゲル法では加水分解と縮合反応が同時に進行して最終的

であるが添加量は任意に幅広く選択でき水性シリカゾルの目的に応じた濃度調整を行うことができる。好ましくはオルトけい酸エチルと、重量で、等倍量(100%)であるが9倍量(900%)までの範囲である。水の量が多すぎると透明なゾルの形成までの時間が長くなり、また多量の水をかきまぜるなど効率が悪くなる。濃厚なゾル形成後水で任意に希釈が可能であり、水の量を多くすることは意味がない。また少なすぎると最初白色に乳化したエマルションが均一透明なゾルになりにくく、ビーズ状のゲル粒子を生成したり、半透明性の粘稠なゾルを生成しやすい。

生成したゾルは一般に透明性で均一な低粘性のゾルでオルトけい酸エチルの加水分解によって生成したエタノールを含むために不織布、ティッシュペーパー等の繊維材料にスプレー、或は含浸させた場合は急速に乾燥してやや剛性のある繊維材料(シート材料)を与える。また生成したゾルはオルトけい酸エチルの重縮合により上記の反応式で示したように反応性のシラノール基がシリカ

紙の表面に残存しているため濡れ性がよく、また水素結合などによって繊維材料と強固に結合しておりシリカ粒子が脱離することは全くない。これが繊維の空隙に進入し、この繊維素材に対するシリカ粒子の固定量は特に制限はないがペーパーなどのシート状の場合含浸用のゾル中のシリカの乾燥重量で5重量%以上が好ましい。ここで生成するシリカ粒子は化学反応によって生成する5～50nmといった分子レベルに近い極めて超微粒子のシリカ粒子で粒子径も均一であるため基材に対する損傷はなく汚れのみ除去できる特徴を有する。

本発明で用いられる反応性乳化剤とは、1つの分子の末端もしくは両末端にメタアクリル基、ビニル基などの重合性の官能基を有するマクロモノマーでエチレンオキシド基を親水基にプロピレンオキシド基を疎水基としたものなど両親媒性の乳化剤であり、水不溶性のオルトけい酸エチルを乳化して加水分解を促進するとともに、反応性乳化剤は最終的には重合してシリカ粒子を紙などの

紙の系のpHを酸性側に保持することが重要で中性では加水分解が遅く、また系がアルカリ性になると生成シリカの粒子径が大きくなるため好ましくない。

本発明で用いられる繊維素材としては形状は特に制限はないが、シート状（厚さは制限はない）のものが実際上好ましく、目的とする材料の用途等により適宜に選ぶことができる。特に吸油性のあるポリプロピレンを素材とした不織布（例えばクリネックス・クリーンクロス（商品名）、十條キンバリー社製）やタオル地、晒木綿が頑固な汚れ落とし、錆除去には好適である。また各種作業や研究・実験に広く使用されているJKワイバー（商品名、十條キンバリー社製）、キムワイブ（商品名、十條キンバリー社製）が水分、油分を吸収し、繊維の付着がなく安価で使い捨てタイプとして好適である。

#### （発明の効果）

本発明の材料は不織布、タオル地、ティッシュペーパー等に、超微粒子の水性シリカゾルを含浸

繊維に付着させる効果があり、さらにこのものが両親媒性の界面活性物質であるために界面張力を低下させる作用もあり水及び油に対しても濡れ性があり汚れ落としにも寄与している。反応性乳化剤の使用量は系全体に対し0.5～10重量%程度用いるのが好ましい。この量が少なすぎると乳化が不十分で加水分解が遅くなることとバインダー効果が減少してシリカ粒子が脱離する恐れがある。反応性乳化剤があまり高濃度の場合は油類などの乳化洗浄作用を促進するが濡らしたとき泡を生じたり粘着性を増し、また経済性の面からも好ましくなくなる。

反応性乳化剤としては市販の種々のものが利用できるが系のpHを酸性側に保持できるニューフロンテアA-229E（第一工業製薬社製）、カヤメール（日本化薬社製）、ラテムルK180（花王石鹼社製）、アクロンRN-20（第一工業製薬社製）（以上いずれも商品名）などが好適である。その他各種アニオン、ノニオン、カチオン系の界面活性剤を混合して使用することが出来

る。乾燥したものであるため、シリカが繊維材料に強固に固着され、かつ比較的剛性をもった摩擦のある材質感があり、錆や汚れに対して手ごたえよく迅速に汚れや錆が除去でき、かつ汚れ自体も不織布やティッシュペーパーなどの繊維表面に吸着させるため、そのまま擦り取るだけで表面をクリーンにすることができる簡便性がある。したがって洗剤、研磨剤いらずのワイバー型の汚れ落としとして好適である。またこの材料は紙、布等の繊維の上に生成した50nm以下の極めて超微粒子のシリカの研磨作用を用いているため、プラスチックや塗装膜表面の汚れを研磨除去しても基材に傷をつけることなく汚れを除去でき、かつ適度の摩擦性があり、感触よく汚れ、錆などが拭き取る操作だけで極めて簡単に除去できる特徴を有する。金属、ホウロウ、ガラス、タイル表面の汚れ落としに好適に使用できるだけでなく、プラスチックや焼付塗装膜、ビニール、フィルム、皮革、木材などの多様な材料の表面の汚れを除去できる。

実施例

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

## 実施例 1

500mlの栓付き三角フラスコ中にオルトけい酸エチル100gに反応性乳化剤ニューフロンテアA-229EO、3~3gを溶かし、水30ml~400mlを加えると直ちに白色均一な乳化状態になるが、マグネットスタラーで室温10~30分かき混ぜているとエタノールを生成して系全体が透明な均一ゾルに変化した。

この生成した水性ゾルをキムワイブに含浸させてから自然乾燥すると半透明性のやや剛性のある超微粒子シリカ含有のティッシュペーパーが得られる。この水性ゾル含浸キムワイブティッシュペーパーは水によく濡れる上、水に濡らしても強度の低下は少ない。少量の水をつけてスチール戸棚、冷蔵庫等の焼付け塗装膜の汚れや変色部分を擦ると容易に汚れが除去でき、また光沢を損なうことなく変色部分を修復できる。また、水道蛇



口、各種装置類のニッケル鍍金の汚れと錆は本ティッシュペーパーで擦り拭うことによって容易に高光沢性の鍍金に戻すことができることを認めた。ガラス、タイル、ステンレススチールはもとより、プラスチック、皮革、ビニールシート、木材、真ちゅう、錫、銀製品の汚れと錆も容易に除去でき傷を付けることはなかった。

## 実施例 2

実施例1と同様の方法でオルトけい酸エチル100gに反応性乳化剤アクアロンRN-20、1gを溶かし水30~400mlを加え、0.1N塩酸を滴下した。pHを3~5に調整したのち、室温でエマルションをかき混ぜていると20~40分位で系全体が透明で均一なゾルに変化した。

この生成した水性ゾルをポリプロピレン製の不織布クリネックス・クリーンクロスに含浸させてから自然乾燥すると、外観は殆ど変わらないが、より剛性のある超微粒子シリカ含有の不織布が得られた。



口の水で濡らして擦るとどんな頑固な汚れも除去できることを認めた。

かなり激しく擦すり取っても基材の不織布が丈夫であるため手ごたえ良く汚れが除去でき、また水洗もしくは洗剤で洗うことによって何度でも繰り返し使用できることを認めた。

特許出願人 工業技術院長 杉浦 賢

指定代理人 化学技術研究所長 平石 賢

